

10/532828

JC12 R d PCT/PTC 26 APR 2005

DOCKET NO.: 270415US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Maximilian ANGEL, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/11928

INTERNATIONAL FILING DATE: October 28, 2003

FOR: VINYLACTAM COPOLYMERS AS GAS HYDRATE INHIBITORS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 52 010.0	06 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/11928.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PCT/EP 03 / 11928**

10/532828

REC'D 20 FEB 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 52 010.0

Anmeldetag: 06. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Vinyllactamcopolymerisate als
Gashydratinhbitoren

IPC: C 09 K 7/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Stanschus

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus

5

40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten
Lactams A

10 0,5 bis 60 Gew.-% Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von
weniger als 10 Gew.-Teilen Monomer in 100 Gew.-Teilen Wasser
(bei 21°C) und

15 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C

als Gashydratinhibitoren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
Copolymerisat aufgebaut ist aus

20 60 bis 99 Gew.-% A

1 bis 40 Gew.-% B und

0 bis 39 Gew.-% C.

25 3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Anteil der Monomeren C kleiner 5 Gew.-%
ist.

30 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass es sich bei dem Lactam um N-Vinylpyrrolidon
handelt.

35 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass Monomere B ausgewählt sind aus C1 bis C20
Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome ent-
haltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen,
ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyl-
ethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphati-
schen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder
zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

40

6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass es sich bei Monomeren B um C4 bis C8
Alkyl(meth)acrylate handelt.

45

917/2001 KSc/cz/an/Bei 05.11.2002

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung oder Dispersion des Copolymerisats in Lösemitteln mit einem Flammtpunkt größer 50°C verwendet wird.
5
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation in Lösemitteln mit einem Flammtpunkt größer 50°C hergestellt wird.
10
9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymerisat einen K-wert von 10 bis 100 hat, gemessen in 5 Gew.-%iger Ethanol-Lösung bei 21°C.
15 10. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in Flüssigkeiten oder Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass diesen Flüssigkeiten oder Gasen Copolymerisate oder deren Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Gashydratinhibitoren zugesetzt werden.
20
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Flüssigkeiten oder Gasen um Erdöl oder Erdgas handelt.
25 12. Lösungen von Copolymerisaten, welche einen K-Wert von 10 bis 45 in 5 gew.-%iger Ethanol-Lösung bei 21°C haben, aufgebaut aus
40 bis 99,5 Gew. % mindestens eines ethylenisch
30 ungesättigten, cyclischen Lactams A
0,5 bis 60 Gew. % Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 10 Gew. Teilen Monomer in 100 Gew. Teilen Wasser und
35 0 bis 50 Gew. % sonstigen Monomeren C,
in Lösemitteln mit einem Flammtpunkt größer 50°C.
40

Vinylactamcopolymerisate als GashydratInhibitoren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus

40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten,
10 cyclischen Lactams A,

0,5 bis 60 Gew.-% Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 10 Gew.-Teilen Monomer in 100 Gew.-Teilen Wasser und

15 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C

als GashydratInhibitoren.

Es ist bekannt, daß sich in Medien, die Gasmoleküle wie CO₂ oder
20 Kohlenwasserstoffe, z.B. C₁-C₄-Alkane, und Wasser enthalten, unter bestimmten Bedingungen Gashydrate, auch als Clathrathydrate bezeichnet, bilden können. Diese Gashydrate bestehen aus den genannten Gasmolekülen, die von einem "Käfig" aus Wassermolekülen umgeben sind. Solche Gashydrate treten auch in Wasser-enthalten-
25 den Erdöl- oder Erdgasgemischen auf und können so z.B. beim Transport zu Verstopfung der Pipelines führen.

Um dies zu verhindern, werden den Erdöl- oder Erdgasmischungen GashydratInhibitoren zugesetzt.

30

Aus der WO 94/12 761, WO 95/32 356 und DE 19935063 sind polymere Additive zur Verhinderung von Clathrathydraten in flüssigen Systemen bekannt, die ein Comonomer mit einem Lactamring im Polymer aufweisen.

35

Aus DE-A-10010811 ist die Verwendung von Homo- und Copolymeren in Lösungsmitteln mit hohem Flammpunkt als GashydratInhibitoren bekannt. Aus EP-A-795567 sind Copolymerisate von Vinylactamen mit hydrophoben Monomeren bekannt.

40

Es besteht ein Bedarf an verbesserten und gleichzeitig möglichst leicht herstellbaren und somit preisgünstigen GashydratInhibitoren.

45 Insbesondere sollen die GashydratInhibitoren noch bei möglichst tiefen Temperaturen die Bildung von Gashydraten verhindern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, geeignete Polymere für die Verwendung als Gashydratinhibitor zur Verfügung zu stellen, welche die Anforderungen in möglichst hohem Maße erfüllen.

5 Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden.

Monomere A sind in dem Copolymerisat vorzugsweise zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% vorhanden, ihr Anteil beträgt vorzugsweise maximal bis zu 99 Gew.-%, besondere bevorzugt bis zu 95 Gew.-%.

Der Anteil der Monomeren B beträgt vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, übersteigt vorzugsweise nicht 40 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-%.

15

Eine Mitverwendung von Monomeren C ist im Rahmen der Erfindung nicht notwendig, der Anteil der Monomeren C liegt daher z.B. unter 20 Gew.-%, unter 10 Gew.-%, und insbesondere bei 0 Gew.-%.

20 Das als Gashydratinhibitor verwendete Copolymerisat ist beispielsweise vorzugsweise insgesamt aufgebaut aus

60 bis 99 Gew.-% A,
1 bis 40 Gew.-% B und

25 0 bis 39 Gew.-% C.

Besonders bevorzugt ist es aufgebaut aus

70 bis 90 Gew.-% A,
30 10 bis 30 Gew.-% B und
0 bis 20 Gew.-% C

und ganz besonders bevorzugt aus

35 78 bis 88 Gew.-% A und
12 bis 22 Gew.-% B.

Bei den Monomeren A handelt es sich um cyclische oder nicht-cyclische Lactame, bzw. Vinyllactame. Als nicht-cyclische Vinyl-lactame seien N-Vinylamide, insbesondere N-Vinyl-N-methylacetamid genannt.

Bei Monomeren A handelt es sich bevorzugt um cyclische Lactame, insbesondere um N-Vinyl-Caprolactam oder N-Vinylpyrrolidon oder 45 deren Gemische.

Besonders bevorzugt handelt es sich um N-Vinylpyrrolidon.

Bei Monomeren B handelt es sich um von Monomeren A verschiedene Monomere mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 10 Gew.-
5 Teilen, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-Teil, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-Teil und insbesondere von weniger als 0,05 Gew.-Teilen in 100 Gew.-Teilen Wasser bei 21°C.

- 10 Monomere mit entsprechender Löslichkeit werden insbesondere ausgewählt aus C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylamiden, z.B. t-Butylacrylamid, Vinyl estern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vi-
15 nylhalogeniden, Vinylthern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
- 20 Besonders bevorzugt handelt es sich um Monomere ausgewählt aus: C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten oder Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um C₁- bis C₈-Alkylacrylate oder C₁- bis C₈-Alkylmethacrylate, insbesondere C₂-C₈-Alkyl(meth)acrylate und besonders bevorzugt C₄-C₈-Alkyl(meth)acrylate insbesondere um n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat.

30 Als weitere von Monomeren A und B verschiedene Monomere C kommen beliebige andere Monomere in Betracht, z.B. auch Monomere mit funktionellen Gruppen, z.B. Carbonsäure-, Hydroxyl- oder Aminogruppen. Genannt seien z.B. Hydroxy(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure oder Acrylamido-
35 methylpropansulfonsäure oder deren Salze.

Vorzugsweise werden die Copolymerivate in Form ihrer Lösung oder Dispersion verwendet.

40 Als Lösungsmittel in Betracht kommen Wasser, polare organische Lösemittel wie Alkohole, Carbonsäureester oder unpolare Lösungsmittel wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bevorzugt sind Lösemittel mit einem Flammpunkt größer 50°C, besonders bevorzugt größer 61°C und ganz besonders bevorzugt größer 100°C.

4

Der Flammpunkt wird nach DIN EN 22719 bestimmt.

Lösemittel mit einem Flammpunkt größer 61°C bzw. größer 100°C sind z.B. 1,2-Ethandiol (111°C) sowie 1,2-Propandiol (107°C).

5

Der K-Wert des Copolymerisats beträgt vorzugsweise 10 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 45 und ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 und insbesondere 22 bis 37 (gemessen an einer Lösung mit 5 Gew.-Teilen Copolymerisat auf 100 Gew.-Teile Ethanol bei 21°C).

10

Die Herstellung des Copolymerisats kann durch übliche Methoden der radikalischen Polymerisation erfolgen.

15

In Betracht kommen z.B. Emulsionspolymerisation oder Lösungspolymerisation.

20

Die Polymerisation kann in Gegenwart üblicher Radikalstarter wie Peroxide oder Azoverbindungen (Menge z.B. 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf Monomere) in einem Lösemittel ggf. unter Druck bei Temperaturen zwischen 50 bis 160°C durchgeführt werden. Auch die Anwesenheit von die Polymerisation regelnden Substanzen kann vorteilhaft sein. Die Monomeren können vorzugsweise im Zulaufverfahren während der Polymerisation zugeführt werden. Bei sehr stark unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere bieten sich auch Stufen-, Gradientenfahrweise oder für jedes Monomer getrennt gesteuerte Zulaufgeschwindigkeiten an.

25

Die Feststoffgehalte der erhaltenen Lösungen oder Dispersionen betragen im allgemeinen 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-%.

30

In einer besonderen Ausführungsform wird das Copolymerisat direkt in einem Lösungsmittel mit einem hohen Flammpunkt hergestellt, so dass die oben genannten, bevorzugt verwendeten Lösungen unmittelbar bei Herstellung erhalten werden.

35

Bei einem derartigen Herstellungsverfahren kann es erforderlich sein, einzelne Zusatzstoffe, z.B. den Initiator in einem anderen Lösemittel mit einem tieferen Flammpunkt als gewünscht zu lösen und einzusetzen.

Derartige Lösemittel können später z.B. durch Destillation entfernt werden.

40 45 Ein entsprechendes Verfahren ist z.B. in DE 10010811 beschrieben.

Die Copolymerivate bzw. ihre Lösungen oder Dispersionen werden als Gashydratinhibitoren verwendet.

Den Lösungen oder Dispersionen können für diese Verwendung weitere Zusatzstoffe zugesetzt werden.

In Betracht kommen z.B. weitere Lösemittel, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsregler, Stabilisatoren, andere Gashydratinhibitoren, Hilfsmittel zur Verhinderung von Agglomerationen, z.B. Antagiglomerants.

Geeignet sind die Copolymerivate bzw. ihre Lösungen oder Dispersionen insbesondere für Erdöl oder Erdgas; sie zeichnen sich aus durch hohe Wirksamkeit als Gashydratinhibitor auch bei tiefen Temperaturen und bei kleinen verwendeten Mengen.

Beispiele

Verwendete Polymere

20

- Polyvinylpyrrolidon, gelöst in Wasser,
Feststoffgehalt 30 Gew.-%
- Polyvinylcaprolactam, gelöst in Ethylenglycol,
Feststoffgehalt 40 Gew.-%
- Copolymerisat aus 80 Gew.-% Vinylpyrrolidon,
20 Gew.-% n-Butylacrylat,
40 gew.-%ige Lösung in Ethylenglycol

30

Herstellung des Copolymerisats:

		Konz.	phm
Vorlage	1080,00 g Ethylenglykol	100,00 %	54,82
35	200,00 g Isopropanol	100,00 %	10,15
	40,00 g Vinylpyrrolidon	100,00 %	2,03
	120,00 g Zulauf 1		
Zulauf 01	800,00 g Ethylenglykol	100,00 %	40,61
40	1530,00 g Vinylpyrrolidon	100,00 %	77,66
	400,00 g n-Butylacrylat	100,00 %	20,30
Zulauf 02	200,00 g Isopropanol	100,00 %	10,15
	40,00 g tert.-Butylperoxyethylehexanoat	98,00 %	1,99
45	200,00 g Ethylenglykol	100,00 %	10,15

6

Die Vorlage wird auf 85°C Innentemperatur aufgeheizt. Dann wird bei 80°C 5 g Zulauf 2 zugegeben und 3 - 5 Minuten polymerisiert. Danach werden Zulauf 1 in 5 Stunden und Zulauf 2 in 6,5 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 2 wird noch 3 5 Stunden nachpolymerisiert. Flüchtige Anteile werden durch Vakuumdestillation entfernt. Feststoffgehalt 49,2 Gew.-%.

Die K-Werte der Polymeren sind in der Tabelle angegeben, sie werden an einer 5 gew.-%igen Polymerlösung in Ethanol bestimmt.

10

Verwendung als Gashydratinhibitor

Die Eignung der Polymeren als Gashydratinhibitor ergibt sich aus der Einfriertemperatur von Gemischen, welche die Polymeren ent- 15 halten.

Die "Einfrier-Temperatur" wurde nach der "Ball-Stop-Methode" ana- log der in Beispiel 1 der WO 95/32356 beschriebenen Testmethode gemessen.

20

Diese Methode bezieht sich auf zu prüfende Einfrierpunkte von Wasser/THF-Gemischen durch Zusatz verschiedener Polymere (Nachweis der Hydratbildung), die 0,5 %ig in einem Wasser/THF (81/19 Gew.-%) -Gemisch eingefroren werden.

25

zur Ermittlung des Einfrierpunktes verschiedener Polymere/(Was- ser/THF)-Gemische sind folgende Gerätschaften, sowie Reagenzien nötig:

- 30 - Wasser/THF-Gemisch (81/19 Gew.-%)
- Temperierbad mit Kältemischung Wasser/Ethylenglykol (5/1)
- Constant-Rührer
- Halterung für Reagenzgläser (5 ml)
- Edelstahlkügelchen zur besseren Durchmischung im Reagenzglas

35

Es wird eine 0,5 %ige Lösung des zu untersuchenden Polymers in Wasser/THF (81/19) hergestellt. Das Reagenzglas wird zu 2/3 gefüllt, mit einem Edelstahlkügelchen versehen, verschlossen und in der Reagenzglashalterung befestigt. Die Messung wird bei 4°C Bad- 40 temperatur und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 upm gestartet und ständig die Temperatur um 0,5°C erniedrigt bis die Probe eingefroren ist bzw. sich die Stahlkugeln im Reagenzglas nicht mehr bewegt. Parallel zu jeder Messung läuft eine Blindprobe.

45

7

Die Einfriertemperatur ist in der nachstehenden Tabelle angegeben. Je tiefer die Einfriertemperatur, um so besser in der Regel die Eignung als Gashydratinhibitor.

5

Polymer	K-Wert	Einfriertemperatur °C
Ohne	-	4,0
Polyvinylpyrrolidon	30	2,5
Polyvinylcaprolactam	26	0,5
Erfindungsgemäßes Polymer (80 VP 20 nBA)	30,6	-1

10

15

20

25

30

35

40

45

Vinylactamcopolymerisate als Gashydratinhbitoren

Zusammenfassung

5

Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus

40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten,
cyclischen Lactams A,

10

0,5 bis 60 Gew.-% Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von we-
niger als 10 Gew.-Teilen Monomer in 100 Gew.-Teilen Wasser und

0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C

15

als Gashydratinhbitoren.

20

25

30

35

40

45